

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

AH

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2004027194 A**

(43) Date of publication of application: **29.01.04**

(51) Int. Cl

C09J175/04
C08G 18/62
C09J125/08
C09J135/00
C09J175/06
C09J175/08
C09J201/02

(21) Application number: **2003072976**

(22) Date of filing: **18.03.03**

(30) Priority: **19.03.02 US 2002 365431**

(71) Applicant: **ROHM & HAAS CO**

(72) Inventor: **BRINKMAN LARRY FRANK**

(54) URETHANE POLYMER COMPOSITION

(57) Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new moisture-reactive hot-melt adhesive composition having desirable balance in characteristics.

SOLUTION: A moisture-reactive hot-melt urethane polymer composition is formed by mixing a component which contains at least one polyol, at least one

polyisocyanate, and at least one polymer with anhydride functionality. The polymer composition has a free NCO content of at least 0.5 wt% based on the total amount of the component. The polyol of the composition contains at least one polyester polyol and at least one polyether polyol, and additionally, at least one fatty acid triglyceride with hydroxy functionality.

COPYRIGHT: (C)2004,JPO

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-27194
(P2004-27194A)

(43) 公開日 平成16年1月29日(2004.1.29)

(51) Int.Cl.⁷
C09J 175/04
C08G 18/62
C09J 125/08
C09J 135/00
C09J 175/06

F 1
C09J 175/04
C08G 18/62
C09J 125/08
C09J 135/00
C09J 175/06

テーマコード(参考)
4J034
4J040

審査請求 有 請求項の数 11 O L (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-72976 (P2003-72976)
(22) 出願日 平成15年3月18日 (2003.3.18)
(31) 優先権主張番号 60/365431
(32) 優先日 平成14年3月19日 (2002.3.19)
(33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 590002035
ローム アンド ハース カンパニー
ROHM AND HAAS COMPANY
アメリカ合衆国 19106-2399
ペンシルバニア州 フィラデルフィア, イ
ンディペンデンス モール ウエスト 1
OO
(74) 代理人 100073139
弁理士 千田 稔
(74) 代理人 100101281
弁理士 辻永 和徳
(74) 代理人 100112586
弁理士 橋本 幸治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ウレタンポリマー組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 望ましい特性均衡を有する新規な水分反応性ホットメルト接着剤組成物の提供。
【解決手段】 少なくとも一つのポリオール、少なくとも一つのポリイソシアネート及び少なくとも一つの無水物官能性ポリマーを含む成分を混合することにより形成される水分反応性ホットメルトウレタンポリマー組成物。概成分が、概成分の重量を基準にして少なくとも0.5重量%の遊離NCO含量を有する上記記載のポリマー組成物。概ポリオールが少なくとも一つのポリエステルポリオール及び少なくとも一つのポリエーテルポリオールを含み及び概成分が追加的に少なくとも一つの脂肪酸のヒドロキシル官能性トリグリセライドを含む上記記載のポリマー組成物。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも一つのポリオール、少なくとも一つのポリイソシアネート及び少なくとも一つの無水物官能性ポリマーを含む成分を混合することにより形成される水分反応性ホットメルトウレタンポリマー組成物。

【請求項 2】

該成分が、該成分の重量を基準にして少なくとも 0.5 重量 % の遊離 NCO 含量を有する請求項 1 に記載のポリマー組成物。

【請求項 3】

該ポリオールが少なくとも一つのポリエステルポリオール及び少なくとも一つのポリエーテルポリオールを含み及び該成分が追加的に少なくとも一つの脂肪酸のヒドロキシル官能性トリグリセリドを含む請求項 1 に記載のポリマー組成物。 10

【請求項 4】

該ポリイソシアネートが 2, 2'-ジフェニルメタンジイソシアネート及び 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを含む請求項 1 に記載のポリマー組成物。

【請求項 5】

該無水物官能性ポリマーが 5, 000 から 15, 000 の間の重量平均分子量を有する少なくとも一つの部分的にエステル化されたスチレン／無水マレイン酸コポリマーを含む請求項 1 に記載のポリマー組成物。 20

【請求項 6】

該成分が追加的に少なくとも一つの脂肪酸のヒドロキシル官能性トリグリセリドを含み；該ポリオールが少なくとも一つのポリエステルポリオール及び少なくとも一つのポリエーテルポリオールを含み；該ポリイソシアネートが 2, 2'-ジフェニルメタンジイソシアネート及び 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを含み；及び該無水物官能性ポリマーが 5, 000 から 15, 000 の間の重量平均分子量を有する少なくとも一つの部分的にエステル化されたスチレン／無水マレイン酸コポリマーを含む請求項 2 に記載のポリマー組成物。

【請求項 7】

少なくとも一つのポリオール、少なくとも一つのポリイソシアネート及び少なくとも一つの無水物官能性ポリマーを含む成分を混合することを含む水分反応性ホットメルトウレタンポリマー組成物を製造する方法。 30

【請求項 8】

該成分が、該成分の重量を基準にして少なくとも 0.5 重量 % の遊離 NCO 含量を有し；該成分が追加的に少なくとも一つの脂肪酸のヒドロキシル官能性トリグリセリドを含み；該ポリオールが少なくとも一つのポリエステルポリオール及び少なくとも一つのポリエーテルポリオールを含み；該ポリイソシアネートが 2, 2'-ジフェニルメタンジイソシアネート及び 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを含み；及び該無水物官能性ポリマーが 5, 000 から 15, 000 の間の重量平均分子量を有する少なくとも一つの部分的にエステル化されたスチレン／無水マレイン酸コポリマーを含む、請求項 7 に記載の方法。 40

【請求項 9】

(a) 少なくとも一つのポリオール、少なくとも一つのポリイソシアネート及び少なくとも一つの無水物官能性ポリマーを含む成分を混合することを含む方法により水分反応性ホットメルトウレタンポリマー組成物を製造し； (b) 該ポリマー組成物を加熱し； (c) 水分の存在下で第一基体に該加熱ポリマー組成物を塗布し； (d) 該塗布された加熱ポリマー組成物を第二基体に接触させ；及び (e) 該ポリマー組成物を冷却し又は冷却させること、を含む基体を接合するための方法。

【請求項 10】

該成分が、該成分の重量を基準にして少なくとも 0.5 重量 % の遊離 NCO 含量を有し；該成分が追加的に少なくとも一つの脂肪酸のヒドロキシル官能性トリグリセリドを含み； 50

該ポリオールが少なくとも一つのポリエステルポリオール及び少なくとも一つのポリエーテルポリオールを含み；該ポリイソシアネートが2, 2'-ジフェニルメタンジイソシアネート及び4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを含み；及び該無水物官能性ポリマーが5, 000から15, 000の間の重量平均分子量を有する少なくとも一つの部分的にエステル化されたスチレン／無水マレイン酸コポリマーを含む、請求項9に記載の方法。

【請求項11】

(a) 少なくとも一つのポリイソシアネート及び(b) 少なくとも二つのヒドロキシル官能性を有する少なくとも一つの無水物官能性ポリマーを含む成分を混合することにより形成される水分反応性ホットメルトウレタンポリマー組成物。

10

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、ウレタンポリマー組成物、特に接着剤として有用な水分反応性ホットメルトウレタンポリマー組成物、斯かる組成物を製造する方法及び斯かる組成物で基体を接合する方法に関する。

【0002】

米国特許出願第09843706号は、非晶質ポリエステル又はポリエーテルを含有するポリウレタンプレポリマー形成反応性混合物中にスチレン／アリルアルコール付加コポリマーを組み入れる水分反応性ホットメルト接着剤を開示する。これらの接着剤は、良好な「グリーン強度」（即ち、水分との反応終了前の接着強度）を達成するが、代替の及び／又は追加の成分が特有の特性の均衡を達成する配合物を調整するために望まれる。

20

【0003】

本発明者等が直面している課題は、代替的な水分反応性ホットメルト接着剤組成物の提供である。驚くべきことに、本発明者等は無水物官能性ポリマーの組み入れが望ましい特性均衡を提供することを見出した。

【0004】

本発明の第一の態様において、少なくとも一つのポリオール、少なくとも一つのポリイソシアネート及び少なくとも一つの無水物官能性ポリマーを含む成分を混合することにより形成される水分反応性ホットメルトウレタンポリマー組成物が提供される。

30

【0005】

本発明の第二の態様において、少なくとも一つのポリオール、少なくとも一つのポリイソシアネート及び少なくとも一つの無水物官能性ポリマーを含む成分を混合することを含む水分反応性ホットメルトポリウレタンポリマー組成物を製造する方法が提供される。

【0006】

本発明の第三の態様において、(a) 少なくとも一つのポリオール、少なくとも一つのポリイソシアネート及び少なくとも一つの無水物官能性ポリマーを含む成分を混合することを含む方法により水分反応性ホットメルトポリウレタンポリマー組成物を製造し；(b) 該ポリマー組成物を加熱し；(c) 水分の存在下で第一基体に該加熱ポリマー組成物を塗布し；(d) 該塗布された加熱ポリマー組成物を第二基体に接触させ；及び(e) 該ポリマー組成物を冷却し又は冷却させること、を含む基体を接合するための方法が提供される。

40

【0007】

本発明の第四の態様において、少なくとも一つのポリイソシアネート及び少なくとも二つのヒドロキシル官能性を有する少なくとも一つの無水物官能性ポリマーを含む成分を混合することにより形成される水分反応性ホットメルトウレタンポリマー組成物が提供される。

。

【0008】

本発明の組成物は、水分反応性ホットメルト接着剤組成物である。本明細書において「水分反応性」とは、その組成物が、その後に水と接触する接着剤の強度特性を増加するよう望ましくは接着剤組成物の分子量の増加を実現し及び／又は接着剤組成物の架橋を実現す

50

るために水と反応することができるイソシアネート基を含有することを意味する。本明細書において「ホットメルト」とは、固体、半固体、又は粘性のある塊であり得る接着剤が、基体への塗布及び基体に対する接着性に関し好適な粘度の流動体接着剤を提供するため有益に加熱され得ることを意味する。

【0009】

本発明の水分反応性ホットメルト接着剤組成物は、少なくとも一つのポリイソシアネート、即ち、少なくとも二つのイソシアネート基を有するイソシアネートを含む成分を混合することにより形成される。使用され得るポリイソシアネートとしては、芳香族、脂肪族、脂環式ポリイソシアネート及びこれらの組み合わせ、例えば、m-フェニレンジイソシアネート、2, 4-トルエンジイソシアネート、2, 6-トルエンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、ヘキサヒドロトルエンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、1-メトキシ-2, 4-フェニレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ビフェニルジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ビフェニルジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4, 4', 4'''-トリフェニルメタントリイソシアネート、ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネート、2, 4, 6-トルエントリイソシアネート、4, 4'-ジメチル-ジフェニルメタンテライソシアネート、2000未満のM_nを有し且つ少なくとも二つのイソシアネート基を有するプレポリマー及びこれらの混合物が挙げられる。好ましいのは、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（また、4, 4'-MDIと呼ばれる）、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（2, 4'-MDIとも呼ばれる）及びこれらの混合物である；より好ましいのは、2, 4'-MDI及び4, 4'-MDIの混合物である；いっそうより好ましいのは、2, 4'-MDI対4, 4'-MDIのモル比が0.5:1及び2:1の範囲の2, 4'-MDI及び4, 4'-MDIの混合物；最も好ましくは0.8:1及び1.2:1の間のモル比を有するものである。

【0010】

本発明の水分反応性ホットメルト接着剤組成物は、少なくとも一つのポリオールを含む成分を混合することにより形成される。ポリオールは2以上のヒドロキシル官能性を有する化合物である。好適なポリオールは多岐に亘る化合物を含み、その幾つかは「ポリマーハンドブック」、第二版、G. オエーテル編集、ハンサー出版社、1994年に記載される。ヒドロキシル官能性に加えて、好適なポリオールは他の官能性、例えばカルボニル、カルボキシル、無水物、不飽和又は他の官能性を含有してもよい。好適なポリオールとしては、例えば、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール及びこれらの混合物が挙げられる。好適なポリオールは、結晶質、半結晶質又は非晶質ポリオールから独立して選択され得る。

【0011】

本発明の使用に好適なポリエステルポリオールは、二塩基酸又はそれらのモノエステル、ジエステル又は無水物対応物及びジオールが挙げられる。二塩基酸は、分岐、非分岐又は環式物質及び／又はC₈～C₁₅芳香族酸をはじめとする飽和C₄～C₁₂脂肪族酸であり得る。好適な脂肪族酸の例としては、例えば、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリシン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、1, 12-ドデカンジオン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸及び2-メチルペニタンジオン酸が挙げられる。好適な芳香族酸の例としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、4, 4'-ベンゾフェノンジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルアミンジカルボン酸及びこれらの混合物が挙げられる。ジオールは、C₂～C₁₂分岐、非分岐又は脂環式ジオールであり得る。好適なジオールの例としては、例えば、エチレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 3-ブタンジオール、ヘキサンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオ

10

20

30

40

50

ール、シクロヘキサン-1,4-ジメタノール、1,12-ドデカンジオール、ジエチレングリコール及びこれらの混合物が挙げられる。種々の好適なポリエステルポリオールの混合物は、また、本発明における使用に好適である。好ましいポリエステルポリオールは、オルトフタレート-ジエチレングリコールベースポリエステルポリオールである。ポリオールは、好ましくは250から8,000、より好ましくは250から3,000の重量平均分子量（ゲル浸透クロマトグラフィーにより測定された「M_w」）及び好ましくは5未満、より好ましくは2未満の酸価を有する。

【0012】

本発明における使用に好適なポリエーテルポリオールは、分岐及び非分岐アルキレン基を含むポリオキシ-C₂～C₆アルキレンポリオールが挙げられる。好適なポリエーテルポリオールの例としては、例えば、酸化アルキレンと多価アルコールの反応生成物、ポリエチレンオキサイド、ポリ(1,2-及び1,3-プロピレンオキシド)、ポリ(1,2-ブチレンオキシド)、エチレンオキサイド及び1,2-プロピレンオキサイドのランダム又はブロックコポリマー及びこれらの混合物が挙げられる。種々の好適なポリエーテルポリオールの混合物は、また、本発明の使用に好適である。好ましいポリエーテルポリオールは、ポリプロピレンオキシドとしても知られるポリプロピレングリコールである。ポリエーテルポリオールは、好ましくは、800から8,000、より好ましくは1,000から3,000の重量平均分子量（ゲル浸透クロマトグラフィーにより測定された「M_w」）を有する。

【0013】

本発明の水分反応性ホットマルト接着剤組成物は、少なくとも一つの無水物官能性ポリマーを含む成分を混合することにより形成される。本明細書で「無水物官能性ポリマー」とは、無水物基を含有する樹脂、オリゴマー又はポリマーを意味する。無水物官能性ポリマーの分子は、平均で分子当たり少なくとも一つの無水物官能基を有するであろう。無水物官能性ポリマーは、また、例えば、ヒドロキシル又はアミド基のような他の官能基を含有することができる。もし無水物官能性ポリマーが複数ヒドロキシル基を含有するならば、それは、また、本発明の実施においてポリオールとして役立つ。無水物官能性ポリマーは、少なくとも一つのビニルモノマー及び少なくとも一つのビニル含有無水物モノマーを共重合することにより製造され得る。好適なビニルモノマーとしては、例えば、炭化水素ジエン、置換ジエン、アクリル及びメタクリル酸、アクリル酸及びメタクリル酸のエステル、アクリル及びメタクリル酸の置換エステル、スチレン、置換スチレン及びこれらの混合物が挙げられる。好ましいのは、スチレンである。好ましいビニル含有無水物モノマーは、例えば、無水マレイン酸、アルケン置換無水コハク酸、メチルシクロペンタジエンの無水マレイン酸付加物、これらの置換体及びこれらの混合物が挙げられる。好ましいのは、無水マレイン酸である。

【0014】

本発明における使用において好適な無水物官能性ポリマーの中に含まれるのは、オレフィン/無水マレイン酸コポリマーである。好適なオレフィン/無水マレイン酸コポリマーは、5/95から95/5、好ましくは30/70から70/30及びより好ましくは40/60から60/40のオレフィン/無水マレイン酸モル比を有する。好適なオレフィンとしては、ブテン、ヘキセン、デセン及びジイソブチレン等が挙げられる。好ましいのは1-アルケンである。1-アルケン組成物を含有する商業的に入手可能なアルケン混合物は、また、好適である。0から5モル%の共重合スチレン又は、そのアルキル基が化学的に得られるようなC₁からC₆ n-、i-、s-、t-アルキル基から選択されるものであるアルキル置換スチレンのような他の共重合されるモノマー少量成分を追加的に含む好適なオレフィン/無水マレイン酸コポリマーは、本明細書におけるオレフィン/マレイン酸無水物コポリマーに含まれる。斯かる、少量成分の他の共重合モノマーは、ここでのオレフィン/無水マレイン酸コポリマーのモル比計算には含まれない。

【0015】

本発明の実施において、好ましい無水物官能性ポリマーは、無水マレイン酸とスチレン、

10

20

30

40

50

置換スチレン又はこれらの混合物とのコポリマーである。より好ましいのは、スチレン／無水マレイン酸コポリマーであり、「スチレン／無水マレイン酸コポリマー樹脂」、又は「SMA樹脂」又は類似の名前でも呼称される。スチレン／無水マレイン酸コポリマーは、アトフィナケミカルズ、Inc. から入手される刊行物「SMA樹脂」において記載されている。本明細書において、「スチレン／無水マレイン酸コポリマー」とは、コポリマーの重量を基準にして少なくとも90重量%のスチレン及び無水マレイン酸の共重合残基を含有し且つ0から10重量%の他のモノマーの共重合残基を含有するコポリマーを意味する。好適なスチレン／無水マレイン酸コポリマーは、スチレン／無水マレイン酸「ベース」コポリマーを含み、それらはエステル化又は他の化学変性により変性されていないスチレン／無水マレイン酸コポリマーである；また「部分エステル化」スチレン／無水マレイン酸コポリマーが含まれ、その無水物基の幾つかは有機アルコールと反応してカルボキシル基とエステル基を形成する；及び、また、「完全にエステル化されたスチレン／無水マレイン酸コポリマー」が含まれ、その中で全ての無水物基は有機アルコールと反応している。好ましいのは、部分的にエステル化されたスチレン／無水マレイン酸コポリマーである。

10

【0016】

本発明の実施において、スチレン／無水マレイン酸コポリマーについての好適なガラス転移温度は、90°Cから200°C、好ましくは110°Cから160°Cである。スチレン／無水マレイン酸部分エステル化コポリマーについての好適なガラス転移温度は40°Cから150°C、好ましくは50°Cから100°C及びより好ましくは55°Cから65°Cである。スチレン／無水マレイン酸ベースコポリマーについての好ましい分子量（ゲル浸透クロマトグラフィーにより測定された「M_w」）は、3,000から15,000；より好ましくは5,000から12,000である。スチレン／無水マレイン酸部分エステル化コポリマーについての好ましい分子量は、3,000から15,000、好ましくは5,000から12,000、及びより好ましくは6,000から8,000である。

20

【0017】

本発明の幾つかの態様において、その成分は、少なくとも一つの、1以上の脂肪酸のヒドロキシル官能性トリグリセリドを含む。脂肪酸のトリグリセリドは、「油脂」とも呼ばれ、例えば、R. T. モリソン及びR. N. ボイド著、アリンアンドベーコンにより1973年に出版された「有機化学」、第3版に記載されるように当分野でよく知られている。脂肪酸のトリグリセリドは、化学式 $\text{CH}_2\text{OR}^1 - \text{CHOR}^2 - \text{CH}_2\text{OR}^3$ の化学式を有し、ここで、R¹、R²及びR³は脂肪酸残基であり、それらは同一又は異なってもよい。脂肪酸残基は、3から18の炭素鎖を有するが、幾つかはより長い炭素鎖を有する一般的に直鎖化合物である。大部分の天然産の油脂は数種の異なる長さ及び／又は組成の脂肪酸残基を含有する。脂肪酸残基は、飽和又は不飽和でもよく、それらは、例えば、ヒドロキシルを含む官能基、それらは天然産または付加されたものいずれかであるものを含有することができる。本発明における使用に好適な脂肪酸のヒドロキシル官能性トリグリセリドは、化学式 $\text{CH}_2\text{OR}^4 - \text{CHOR}^5 - \text{CH}_2\text{OR}^6$ を有し、ここで、R⁴、R⁵及びR⁶は脂肪酸残基であり、それらは同一又は異なってもよく、その内の少なくとも一つはヒドロキシ官能性である。好適な脂肪酸のヒドロキシル官能性トリグリセリドとしては、例えば、ひまし油；グリセリンとヒドロキシル官能性脂肪酸とのエステル；又は、例えばオリーブ油、大豆油、トリオレイン又はトウワタ油のようなトリグリセリドのヒドロキシル化生成物が挙げられる。好ましい脂肪酸のヒドロキシル官能性トリグリセリドは、ひまし油である。

30

【0018】

本発明の成分は、その成分の総重量を基準にして1重量%未満の水、好ましくは0.2重量%未満の水、より好ましくは0.1重量%未満の水を含有する。

40

【0019】

成分は、慣用の手段により、好ましくは不活性、乾燥雰囲気で混合され、好ましくは50°Cから120°Cの温度において、好ましくは25未満のヒドロキシル価を達成するに十分

50

な時間、より好ましくは5未満のヒドロキシル価を達成するに十分な時間、反応させられる。無水物官能性ポリマーは、好ましくは加熱され、ポリイソシアネートとの反応前に少なくとも一つの非イソシアネート含有成分と混合されることにより可溶化される。任意に、例えば、第三級アミン又はスズベース触媒のような触媒が接着剤組成物を形成する反応の前、過程又は後のいずれかで成分と混合され得る。斯かる任意の触媒が使用されるとき、通常の使用濃度は、混合成分の総重量を基準にして0.3重量%未満である。NCO官能性接着剤である本発明の接着剤組成物は、好ましくは使用まで不活性、乾燥雰囲気下で貯蔵される。

【0020】

ホットメルト接着剤組成物は、充填剤、顔料、粘着付与剤、可塑剤、レオロジー変性剤、熱可塑性アクリル樹脂等の追加の慣用成分を混合することにより配合され得る、但し、正にNCO官能性基の反応性が望ましく維持されることが条件とされる。

10

【0021】

本発明の接着剤組成物を特徴付ける有用な方法は、遊離NCO含量である。遊離NCO含量は、接着剤組成物の総重量を基準にした遊離NCOの重量%である。遊離NCOは、1:1当量ベースでの混合物中に存在する反応性H原子に調和させるために必要とされる過剰量のNCOの量である。反応性H原子は、NCO基とおそらくは完全に又はほぼ完全に反応するものであると信じれている。反応性H原子に含まれるのは、ヒドロキシル基及びカルボキシル基のものである。ある場合には、ポリオール上のヒドロキシル基は、無水物官能性ポリマー上の無水物基と反応して、ポリオールと無水物官能性ポリマー間にカルボキシル基及びエステル結合を生成するであろうと信じられる。当業者は、もしこの反応が起こるとすれば、この反応は反応性H原子の数に正味の変化を生じさせないことを認識するであろう。

20

【0022】

本発明の実施において、好適な混合物は、0.2%から15%、好ましくは0.5から10%、より好ましくは1%から8%及び最も好ましくは2%から4%の遊離NCO含量を有する。著しく高いクリープ抵抗（水分反応が起きた後で、長期期間にわたり応力に曝されたときに歪みに抵抗する接着剤の能力）が望まれる場合に、本発明が実施されるときは、高い濃度の遊離NCO含量が好ましい；著しく高いクリープ抵抗を達成するために、6%から7%の遊離NCO含量が最も好ましい。

30

【0023】

基体を接合するための本発明の方法において、水分反応性ホットメルト接着剤は、ポンプ作用又は重力送り等により接着剤を塗布装置に輸送するために、且つ水分の存在下で第一基体に接着剤を塗布するために好適な粘度を達成するために加熱される。温度は、好適な粘度を達成するために十分高くなければならないが、接着剤についての過剰な崩壊又は他の望ましくない効果を避けるために十分低くなければならない。典型的な有用な温度は、40℃から200℃、好ましくは50℃から160℃、及びより好ましくは100℃から150℃の範囲である。

【0024】

接着剤の塗布は、例えば、熱スプレークリッパー、熱ビードクリッパー、熱ノズル及び熱ロールコーラーのような慣用の手段で実施され、所望の連続又は不連続接着剤フィルムを形成することができる。接着剤は、また、例えばスパチュラ又は他のクリッパーのようなハンドヘルド工具で、手により基体に適用され得る。接着剤は、基体の一つが繊維であるときには1~50g/m²の低さの量で塗布され得るが、典型的には、50から250g/m² (4~20g/ft²)の量で塗布され得る。NCO官能基との反応を起こさせそれにより塗布された接着剤の最終粘着強度を増加することが予期される水分、即ち、水は、例えば、塗布された接着剤と接触する周囲湿度、人工的に増加され又は制御された湿潤空気、水滴のミスト又は液水の噴霧の結果であり得ると考えられる。水分は、更に、例えばアミンのような他のNCO反応性成分により補われると考えられる。また、ポリマー組成物及び水分との間の反応は、上記されたように、混合物中において触媒の

40

50

存在により増大させられると更に考えられる。

【0025】

それから、塗布接着剤は第二基体に接触させられて複合構造物を提供する。好ましくは、接着剤は、接着剤が実質的に室温より上の温度を有しつつ第二基体と接触させられる。形成された複合構造物は、任意にそれをローラー間に通す等して加圧され接着剤と基体との増加した接触を実現し、複合構造物をそれから冷却し又は冷却させる。他の様において、接着剤は同時に又は逐次的に第一基体の二つの表面に塗布され、それから、その接着剤コート表面は同時に又は逐次的に異なる同一又は異なってもよい二つの基体に接合される。複合構造物はここで記載された方法の前又は後で、同一又は異なる接着剤を使用して他の基体に逐次的に接合されると更に考えられる。本発明の方法において接合される基体は同一又は異なってもよく、例えば、金属、木材、統合された木材製品 (consolidated wood product)、紙、エラストマー、織物及び不織布、及びプラスチックスが含まれ、それらは平滑又は構造化された表面を有し得るし、またロール、シート、フィルム、箔等の形態で提供される。それらとしては、例えば、ラワンマホガニー合板、含浸紙、押出しポリスチレンフォーム、発泡ポリスチレンフォーム、ファイバーグラス強化ポリエスチル、ポリエスチル繊維、高又は低圧積層体、合板、アルミニウム、スチール、塩化ポリビニル、合成ゴム、ポリマーブレンド及びエンジニアリングプラスチックスが挙げられる。

10

【0026】

本発明の幾つかの態様においては、接合される基体は比較的薄く且つ平坦であり、そのような場合複合製品は積層体又は積層構造と呼ばれる。

20

【0027】

本明細書及び特許請求の範囲の目的のために、ここで記載された範囲及び比率制限は組み合わせ可能であると理解される。例えば、90から200及び110から160の範囲は特定のパラメーターのために記載されるならば、90から160及び110から200の範囲もまた考えられると理解される。

30

【0028】

次の実施例は、本発明及び試験手順により得られた結果を例示するために提供される。

【0029】

略語

D E G - P A = ジエチレングリコール - 無水フタル酸

P P G = ポリプロピレングリコール

M D I = ジフェニレンメタンジイソシアネート

30

【0030】

試験手順

粘度：接着剤は100°Cに加熱される。少量部分がハンドヘルドスパチュラで抜き取られ、ラワン木材のような平板な基体上で広げられた。接着剤が容易に広がり、基体から流出しないならば、粘度は「良好」と判断された。拡張が幾分より高い労力を必要とするならば、「僅かに高い」と判断されたが、未だ許容可能と見なされた。

40

【0031】

接着：粘度試験のように接着剤は、一基体上に広げられた。まだそれが熱いうちに、第二基体が接着剤上にプレスされ、複合体は24時間から48時間の間、周囲条件下で貯蔵された。基体片は、裂開様式により力で引き離され、破壊様式が観察された。接着剤及び基体との境界面が無傷のまま残っている間に基体の一片又は両片が破壊されたら、接着剤は「優れる」と判断された。

40

【0032】

接合：接着剤は、手又は機械ロールコーティングにより基体上で広げられた。積層体は、上記接着試験の場合のように形成された。積層体は、それからその層を引き離すためプライヤー及び／又はのみのようなハンド工具を使用して人力により引き離された。少なくとも一つの基体が、例えば、破碎及び／又は層間剥離により破壊されているのに、接着剤及び

50

基体との境界面が無傷のまま残っていれば、積層体は「接合された」と判断された。

【0033】

実施例1 :

1リットル反応容器に、気体挿入管、温度計、攪拌器及び加熱ジャケットが装備された。10gのスチレン／無水マレイン酸部分エステル化コポリマー(Mw、約7000、アトフィナケミカルズ、SMA1440)、PPG1025(Mw 約1,000、BASF Corp.)及び15gのひまし油(キャスケム)が反応容器に添加され、温度は、攪拌しながら110℃に上昇された。110℃において711mm(28インチ)水銀柱の真空において30分後、温度は80℃に低下された。2,4'-MDI及び4,4'-MDIの混合物105g(1:1モル比、BASF Corp.)が添加され、温度は、水銀柱711mm(28インチ)の元で攪拌しながら1時間、80～100℃に維持された。270gのDEG-PAポリエステル(約56のヒドロキシル価)(ステパンポール(Stepanpol、商標)PD-56、ステパンケミカル)が添加され、反応温度は更に1時間、711mm(28インチ)水銀柱の真空下で攪拌しながら80～100℃に維持された。このとき、反応生成物は、乾燥窒素中で密封された状態で、加熱されたコンテナに容器から熱いまま注がれた。

10

【0034】

実施例2 :

実施例1の手順を使用して、他の製剤が下記の割合で製造された：

【0035】

【表1】

20

成分	乾燥重量%
SMA 1440	2
PPG 1025	23.3
MDI 混合物	20.7
PD 56	54

30

【0036】

実施例3 :

実施例1の手順を使用して、他の製剤が下記の割合で製造された：

【0037】

【表2】

40

成分	乾燥重量%
SMA 1440	2
PPG 1025	19.7
PEG 1000 MW	4
MDI 混合物	20.3
PD 56	54

【0038】

50

実施例 4 :

実施例 1 の手順を使用して、他の製剤が下記の割合で製造された：

【0039】

【表 3】

成分	乾燥重量%
SMA 1440	2
PPG 1025	20.5
ポリBD R45 HT	4
MDI 混合物	19.5
PD 56	54

10

ポリB D R 4 5 H T は、エルファトケムからのヒドロキシ末端ポリブタジエンである。

【0040】

実施例 5 :

実施例 1 の手順を使用して、他の製剤が下記の割合で製造された：

20

【0041】

【表 4】

成分	乾燥重量%
SMA 1440	2
PPG 1025	20
ひまし油	3
MDI 混合物	21
ベンゾフレックス 9-88	3
PD 56	51

30

ベンゾフレックス (Benzoflex、商標) 9-88 は、ベルシコール ケミカル
コーポレーションからの可塑剤と見なされる安息香酸エステルである。

【0042】

実施例 6 :

40

実施例 1 の手順を使用して、他の製剤が下記の割合で製造された：

【0043】

【表 5】

成分	乾燥重量%
SMA 1440	2
PPG 1025	19.2
PEG 1000 MW	2
モルフレックスC-2	2
MDI 混合物	20.8
PD 56	54

10

モルフレックス (M o r f l e x 、商標) C - 2 はモルトフレックス. I n c . からのケエン酸トリエチルである可塑剤である。

【0044】

実施例7：

実施例1の手順を使用して、他の製剤が下記の割合で製造された：

【0045】

【表6】

20

成分	乾燥重量%
SMA 1440	2
PPG 1025	20.6
1,4ブタンジオール	2
MDI 混合物	26.4
PD 56	40

30

【0046】

実施例8：粘度試験

実施例1～4は粘度について試験され、全ては許容可能な粘度を有していた。結果は、次の通りである：

【0047】

【表7】

実施例番号	粘度
1	僅かに高い
2	良好
3	良好
4	良好

10

【0048】

実施例9：更なる粘度試験

実施例5～7は粘度について試験され、結果は次の通りである：

【0049】

【表8】

実施例番号	粘度
5	良好
6	良好
7	良好

20

【0050】

実施例10：粘着性試験

30

実施例1～4は粘着性の品質について試験され、結果は次の通りである：

【0051】

【表9】

実施例番号	粘着性
1	優れる
2	優れる
3	優れる
4	優れる

40

【0052】

実施例11：接合試験

実施例5～7は接合性について試験された。実施例5の接着剤は機械加熱ロールコーテーにより基体に塗布され、一方で実施例6及び7の接着剤は基体に手で塗布された。結果は次の通りである：

50

【0053】

【表10】

実施例 番号	基体	接合結果
5	木材 対 木材	接合
5	PVC 対 木材	接合
5	アルミニウム 対 木材	接合
5	アルミニウム 対 押し出しポリスチレンフォーム	接合
5	アルミニウム 対 発砲ポリスチレンフォーム	接合
6	ABS(アクリロニトリルバジエンスチレン) 対 合成ゴム	接合
7	木材 対 木材	接合

10

20

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷ F I テーマコード (参考)
C 0 9 J 175/08 C 0 9 J 175/08
C 0 9 J 201/02 C 0 9 J 201/02

(72) 発明者 ラリー・フランク・プリンクマン
アメリカ合衆国イリノイ州 60098, ウッドストック, ハルマ・レーン・11616

F ターム(参考) 4J034 BA07 DA01 DA05 DB04 DB08 DC02 DC12 DC35 DC43 DC50
DF01 DF16 DF20 DF21 DF22 DG03 DG04 DG05 DP13 DP20
GA03 GA36 HA01 HA07 HC03 HC12 HC17 HC22 HC46 HC52
HC61 HC64 HC67 HC71 HC73 RA08
4J040 DB042 DG042 EF051 EF111 EF131 EF281 EF301 GA12 GA20 JB01
LA01 LA02